

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-264239

(43) 公開日 平成4年(1992)9月21日

(51) Int.Cl.⁵

G 0 1 N 21/76

21/77

識別記号

庁内整理番号

7235-2 J

A 7235-2 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21) 出願番号 特願平3-23627

(22) 出願日 平成3年(1991)2月19日

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 小櫻 優

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会

社島津製作所三条工場内

(72) 発明者 角 心吾

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会

社島津製作所三条工場内

(72) 発明者 松久 浩明

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会

社島津製作所三条工場内

(74) 代理人 弁理士 武石 靖彦

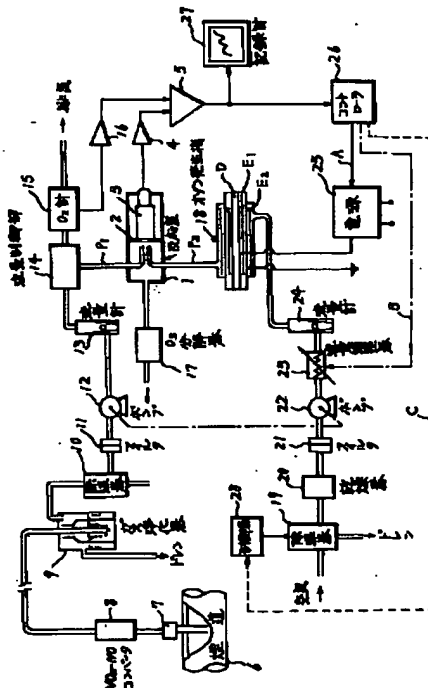
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学発光式窒素酸化物測定装置

(57) 【要約】

【目的】 化学発光式窒素酸化物測定装置におけるNO濃度対発光強度変換特性の直線性を改善し、測定感度および信頼性を向上する。

【構成】 化学発光反応室1に連るオゾン発生系18に発生オゾン量を制御する手段25、26を設け、化学発光強度出力に応じてこの発生オゾン量を同相方向に制御する帰還路A、BまたはCを設けたものである。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒素酸化物をオゾンと気相反応させ、発生する化学発光の強度を測定する装置において、オゾン発生系に発生オゾン量を制御する手段と化学発光強度の出力に応じて発生オゾン量を同相方向に制御する手段とを併せ設けたことを特徴とする化学発光式窒素酸化物測定装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、発電プラントなどの煙道排ガス中の窒素酸化物 ($\text{NO} = \text{NO} + \text{NO}_2$) や自動車の排気ガス中の窒素酸化物の濃度を正確に測定する装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 化学発光式窒素酸化物測定装置では、被測定排ガス中の窒素酸化物をNOに還元したのちこれと別に発生させたオゾンとをそれぞれ反応室に送り込み、常圧又は減圧下において両者を接触させ気相反応させることによって化学発光を誘起させ、この発光強度を光電子増倍管で電流に変換して窒素酸化物の濃度を計測することが知られている。この場合従来の装置では、図1に示すように反応にあづかるNO濃度と発光強度(I)との関係は傾線に示すような直線関係は得られず、実線に示すように濃度の低い範囲と高い範囲で発光強度が若干低下するという問題点があった。即ち低濃度領域及び高濃度領域において測定感度が低下するという欠点があり、これを解決するために従来は出力側にリニアライザなどの演算回路を設けて補正することも行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 この発明は、前記したNOの濃度によって感度が低下するという問題点を解決し、NO濃度と発光強度Iとが良好な直線関係になるように反応室の濃度→発光強度変換特性を改善することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、前記濃度→発光強度変換特性の問題点について研究を進めた結果、NOとO₃の気相化学発光反応では、NOの濃度が一定の場合、反応室に供給されるO₃の濃度と発光強度Iとの間に図2のような関係があることを見出した。即ち特定のNO濃度に対してはO₃濃度が高過ぎても低すぎても感度が低下し、その中間に最適濃度値aが存在する。本発明は以上の事実に基づき、反応室に供給するO₃の濃度を被測定ガス中のNOの濃度に応じて前記の最適濃度値になるように自動制御するようにしたものである。即ちO₃の濃度は、例えば無声放電式オゾン発生機では放電電極の印加電圧を変えることによりオゾン発生量を変化させ得るので、放電電極印加電圧を反応室の出力即ち光電子増倍管の出力に応じて同相方向に制御することによって目的を達成することができる。尚オゾン発

2

生量は、オゾン発生機へ供給する空気の量(O₂の量)を変えることによって変化させ得るし、また前記供給空気の湿度(乾燥度)を変化させることによって変えることができる。また紫外線照射式オゾン発生機では照射紫外線の強度を変化させることにより発生オゾン濃度を変えることもできる。

【0005】

【作用】 化学発光式窒素酸化物測定装置では、反応室へ供給される被測定ガス中のNOとオゾン発生機から供給されるO₃の気相反応によって化学発光が起り、この発光強度が光検出器を介して光電変換され、この変換出力が被測定ガス中のNO濃度指示値になる。従って本発明ではこの変換出力を帰還回路を介してオゾン発生機の放電電極付勢電源側へ正帰還することにより、反応室のNO濃度が低くなれば変換出力が低下しO₃発生量が落ち、その結果反応室へのO₃供給量が減るので従来のように過剰オゾンによる感度低下はなくなる。又逆にNO濃度が高くなれば、これに応じて反応室へのO₃供給量が自動的に増加するので高濃度領域におけるO₃不足による感度低下も防止できる。このように本発明では反応室へ供給されるO₃濃度が、測定すべきNO濃度に対して最適範囲に自動的に保たれるので常に一定の高感度計測が可能となる。

【0006】

【実施例】 図3は本発明の一実施例を示し、1は常圧式の反応室P₁、P₂はそれぞれ被測ガス導管およびオゾン導管で、これらから導入されたNOおよびO₃はここで気相接触反応し化学発光を発する。この発光はフィルタ2を通して光検出器3で検出されその出力は増巾器4を経て演算器5に出力される。また反応室の排ガスはO₂分解器17を通して排出される。導管P₁には煙道6中のガスが、1次フィルタ7、NO→NOコンバータ8、ガス浄化装置9、電子式除湿器10、メンブレンフィルタ11、ポンプ12、流量計13、流量制御部14を介して送り込まれる。ここに送り込まれるガスは、煙道ガス中のNO($\text{NO} + \text{NO}_2$)が全てコンバータ8によってNOに還元された状態になっている。このガスの一部は流量制御部14から一部分岐され酸素計15に導入され、その酸素濃度出力が増巾器16を通して演算器5に印加される。導管P₂にはオゾン発生機18からのオゾンが導入される。このオゾン発生機には大気中の空気が、電子式除湿器19、乾燥器(シリカゲル充填)20、フィルタ21、ポンプ22、流量調整器23、流量計24を通して所定の流量で導入される。このポンプ22は前記ポンプ12と連動し、一定流量を送るようになっている。導入された空気中の酸素は放電電極E₁、E₂によって無声放電によりオゾンに変換され空気とともに反応室1へ送り込まれる。Dはオゾン発生機の放熱管で空冷又は水冷するようになっている。25は放電電極の印加電源、26は印加電圧のコントローラで前記演算器5の出力によって制御される。尚

3

27はNO濃度出力記録計、28は電子式除湿器19の除湿能力制御器である。以上の装置において、煙道中の被測定ガスはサンプリングブロープからポンプ12によって吸引され、ガス中のNO成分は全てNOに変換され浄化、除湿されたのち管路P₁から反応室1へ送り込まれる。一方この反応室には管路P₂からオゾンO₃を含む空気が送り込まれ、ここで気相化学反応を起し発光する。この発光強度は被測定ガス中のNO濃度に対応する。またこの発光強度は被測定ガス中のO₂の濃度によっても影響を受けるので、測定ガス中のO₂濃度をO₂計15で別に測定し、前記発光強度の光電変換出力と演算器5で差引き演算することにより記録計27にはNOの濃度のみを正確に指示記録する。この場合一般には、オゾン発生器18からのオゾン供給量は一定であるのでオゾン濃度も測定ガス中のNO濃度に関係なく略一定となっている。従って図1に基いて前述したように、被測定ガス中のNO濃度が高い場合にはO₂不足が起り発光強度が相対的に低下し、逆にNO濃度が低い領域ではO₂過剰となりやはり発光強度が低下するなど、NO濃度に対する発光強度出力の直線性が損われるという現象が避けられない。

【0007】本実施例ではこれを解決するために、オゾン発生機18の放電電極E₁の印加電圧を発光強度出力に応じて同相方向に制御するようにした。即ちオゾン発生機の印加電圧と発生オゾン濃度との間には図4に示す関係がある。供給空気量が一定であれば印加電圧を増すに従ってO₂濃度が増えるので、演算器5の出力をコントローラ26帰還路Aを介して電源制御回路25へ正帰還することにより、測定ガス中のNO濃度が高くなればO₂供給量が増え、NO濃度が低くなればO₂供給量が自動的に減り、O₂の過不足が解消する。この場合帰還ループAに中間不感帯を設け、NO濃度が略中間の領域では印加電圧を一定とし、高濃度領域、低濃度領域で正帰還制御が行われるようにしてもよい。

【0008】次に本発明の他の実施例について述べる。O₂発生機からのO₂発生量は、前述した図4からも判るように印加電圧が一定の場合空気供給量によっても変動する。即ちオゾン発生機18への空気供給路に流量調整器23を設け、これをコントローラ26の出力に応じて発光出力が増大すれば（NO濃度が高くなれば）空気供給量を減らす方向へ制御する（帰還路B）ことによって、結果的にO₂濃度が高まりNO対発光強度特性（図1）の直線性を改善することができる。この場合流量調整器23の代りにポンプ22の流量を変えるように制御してもよ

4

い。更に他の実施例として、オゾン発生濃度は供給空気の湿度にも影響されるので、電子式除湿器19の除湿能力制御器28をコントローラ26の出力によって制御する（帰還路C）ことによっても目的は達せられる。即ちNO濃度が高くなれば電子式除湿器の露点を下げ供給空気の乾燥度を高めて、オゾン化率を高める方向に制御すればよい。その他類似の制御手段として乾燥器20のシリカゲルの量や密度を変えることによっても供給空気の湿度を制御することが可能である。以上各種の変形実施例が考えられるし又これらを適宜組み合わせより精密な制御を行ってもよい。

【0009】

【発明の効果】この発明によれば、被測定ガス中の窒素酸化物の濃度に応じてこれと反応すべきオゾンの濃度が自動的に最適値に保たれるので、NO→発光強度変換特性の直線性が良くなり、従来のように出力側にリニアライザなどの複雑な補正回路が一切不要となる。また測定レンジ全範囲で直線性の精度が上るので測定値の信頼性も向上する。その他低濃度領域では過剰なO₂が発生することがないので、O₂分解器に余分な負担がかかることがなく分解触媒の劣化も防げる。また反応が常に最適のO₂濃度値付近で行われるので（最も効率の良い状態で反応が進行する）、供給ガス系の除湿の割合が少くともよいため除湿器の負担も軽くなり寿命が延びる外、乾燥剤の交換頻度も少くなるなど、各種の有用な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】NO-O₂気相化学反応におけるNO濃度と発光強度Iとの関係を示す図で、実線は従来の装置の特性、鎖線は理想的な特性を示したものである。

【図2】NO-O₂気相化学反応においてNO濃度を一定とした場合のO₂濃度と発光強度Iとの関係を示す図で、aは最適O₂濃度値である。

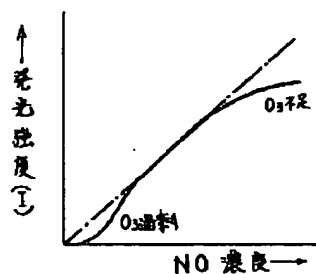
【図3】本発明の一実施例を説明する図である。

【図4】無声放電式オゾン発生機における電極印加電圧と（発生オゾン濃度×供給空気量）との関係を示す図である。

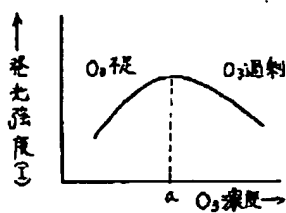
【符号の説明】

1…気相反応室 3…光検出器 5…演算器 8
 10…NO→NOコンバータ 12…定流量ポンプ 14
 …流量制御部 18…オゾン発生機
 19…電子式クーラ 20…乾燥器 22…ポンプ 23
 …流量調整器
 25…オゾン発生機電源回路 26…コントローラ

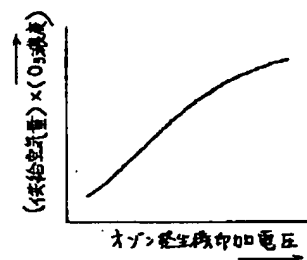
【図1】



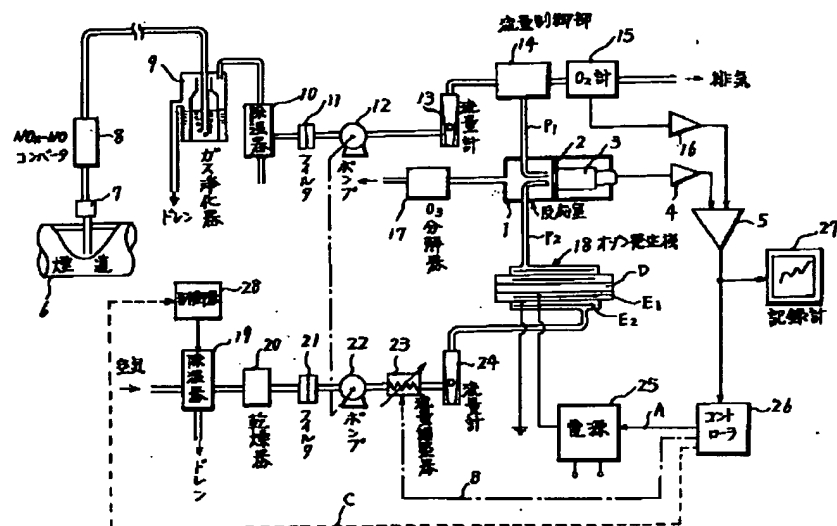
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 三木 英之

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会
社島津製作所三条工場内

PAT-NO: JP404264239A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04264239 A

TITLE: CHEMILUMINESCENT TYPE NITROGEN OXIDE MEASURING APPARATUS

PUBN-DATE: September 21, 1992
INVENTOR-INFORMATION: KOZAKURA, MASARU; SUMI, SHINGO; MATSUHISA, HIROAKI;
MIKI, HIDEYUKI
ASSIGNEE-INFORMATION: SHIMADZU CORP
APPL-NO: JP03023627
APPL-DATE: February 19, 1991
INT-CL (IPC): G01N021/76, G01N021/77

ABSTRACT:

PURPOSE: To achieve higher reliability of measured values by controlling the concentration of O₃ to be supplied to a reaction chamber automatically so that it attains the optimum concentration value according to the concentration of NO in gas to be measured to improve a density-luminescence intensity conversion characteristic of a reaction chamber

CONSTITUTION: A gas to be measured in a flue is sucked with a pump 12 to convert all of NO₂ components to NO and the gas is purified and dehumidified to be sent into a reaction chamber 1 from a pipeline P2. On the other hand, air containing O₃ is sent in from a pipeline P2 and a gaseous phase chemical reaction is caused with NO to emit light. Here, to upgrade linearity of NO & rarr; luminescence intensity conversion characteristic, the supply of O₃ is controlled automatically according to the concentration of NO. In other words, an applied voltage of a discharge electrode E1 of an ozone generator 18 is controlled in the same phase direction according to a luminescence intensity output. If the supply of air is constant, the concentration of O₃ increases with an increase in the applied voltage. Thus, an output of an arithmetic device 5 is feedback positively to a power source circuit 25 through a feedback path A of a controller 26 to eliminate excessiveness or insufficiency of O₃ thereby enabling highly sensitive measurement.

COPYRIGHT: (C)1994, JPO&Japio